

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-290985

(43)Date of publication of application : 18.10.1994

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01B 1/22

H01G 1/01

(21)Application number : 05-095589

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1993

(72)Inventor : NAKAMURA TOSHIYA

## (54) INTERNAL ELECTRODE PASTE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide conductive paste for an internal electrode capable of preventing the generation of a crack in a layered capacitor in a baking process.

CONSTITUTION: When the oxide of at least one kind of an element selected from magnesium, zirconium, tantalum and a rare earth element is added to nickel conductive paste for an internal electrode in a layered capacitor, the expansion of a nickel electrode in a baking process can be inhibited, and the generation of a defective due to the crack of a layered capacitor chip can be prevented.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-290985

(43) 公開日 平成6年(1994)10月18日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 1			
H 0 1 B 1/22		Z 7244-5 G		
H 0 1 G 1/01		9174-5 E		

審査請求 未請求 請求項の数 1

F D

(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-95589

(22) 出願日 平成5年(1993)3月30日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 中村 俊哉

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸岡 政彦

(54) 【発明の名称】 内部電極ペースト

(57) 【要約】

【目的】 焼成工程における積層コンデンサのクラックの発生を無くすることのできる内部電極用導電ペーストを提供すること。

【構成】 積層コンデンサの内部電極用ニッケル導電ペーストに、マグネシウム、ジルコニウム、タンタルおよび希土類元素のうちから選ばれる少なくとも1種類の元素の酸化物を添加すると、焼成工程におけるニッケル電極の膨脹を抑制することができ、積層コンデンサチップのクラックによる不良品の発生が防止できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルを導電体として使用する内部電極ペーストであって、マグネシウム、ジルコニウム、タンタルおよび希土類元素からなる群より選ばれる金属元素の酸化物が少なくとも1種類添加されていることを特徴とする電子部品用内部電極ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品用内部電極ペーストに係り、特に積層コンデンサの内部電極に使用されるニッケル導電ペーストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】積層コンデンサ等の電子部品の内部電極形成に使用される導電ペーストは、該ペーストを用いてセラミックグリーンシート上に電極を印刷し、積層、圧着して焼成することによりセラミック素体内に電極を形成させるためのものであるから、セラミック体の焼成温度より高い焼結温度を有する金属を使用しなければならず、従来からニッケルが使われている。ニッケル電極を形成するために使用される導電ペーストはニッケル粉末に有機バインダー、分散剤、溶剤などを添加し、混練したものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述の導電ペーストを用いて製造する積層コンデンサチップには、内部電極となるニッケルの焼結過程における膨脹に起因すると考えられる積層チップの変形や内部クラック発生などの問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる問題を解決するために研究を行い、ニッケル導電ペーストは焼結過程において温度が1000℃を越えるとニッケルの焼結が急速に進行し、ニッケル焼結体は収縮から急激に膨脹に変わることを見出した。さらにこの膨脹は積層コンデンサチップの変形並びにクラックの発生の原因であることが判明した。そこで、ニッケル粉末の焼結過程において、急激な膨脹を抑制する効果があると考えられ、ニッケルに拡散しにくく、かつ高温において、安定\*

\*している金属酸化物の粉末をニッケル粉末に添加したペーストを調製し、これを内部電極用ペーストとして使用すれば、1000℃以上の高温かつ還元性雰囲気中でのニッケル粉末の焼結が抑制でき、このために、ニッケル焼結体の急激な膨脹の発生を回避できるのではないかと考えて鋭意研究の結果、Mg、Zr、Taおよび希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属の酸化物を含有する本発明のニッケル内部電極用導電ペーストを開発することができた。

## 10 【0005】

【作用】焼結の機構は複雑でその解明は困難であるが、1000℃以上の高温における急激な焼結の進行により発生する焼結体の膨脹を抑制するために、高温かつ還元性雰囲気において安定した金属酸化物粉末をニッケル粉末に添加して焼結すれば、該酸化物粉末を囲んでニッケル粉末が焼結するために、ニッケルの焼結は介在する酸化物により遅滞され、焼結体の膨脹は酸化物を添加しない場合に比べて小さくなり、ニッケル焼結体の膨脹が抑制されると考えられる。

## 20 【0006】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0007】

【実施例1】従来の内部電極用導電ペーストと本発明の内部電極用導電ペーストを比較するために以下の実験を行った。従来のペーストに使用されているニッケルに対してMgO粉末をそれぞれ0.05、0.1、1.0、3.0wt%添加した本発明による内部電極用導電ペーストを準備し、その各々を用いて誘電体層上に電極の形状に印刷し、85層積層して還元雰囲気中1000℃で焼成した。得られた積層コンデンサチップの誘電体層の厚さは8.5μm/層、電極の厚さは2.5μmであった、次にこれらの積層コンデンサチップからロット別に各々200個ずつ合計800個を取り、電極の膨脹率およびクラック発生率を測定した。表1にMgO粉末の添加量と電極の膨脹率およびクラック発生率との関係を示す。

## 【0008】

## 【表1】

特性	MgO添加量 (wt%)				
	無	0.05	0.1	1.0	3.0
電極の膨脹率 (%)	4.2	1.9	0.8	0.3	0.3
クラック発生率 (%)	38	7	0	0	0

【0009】表1よりMgOを0.1wt%以上添加すれば電極の膨脹は殆ど無く、クラックは全く発生しないことがわかる。

## 【0010】

【実施例2】実施例1に示したMgO粉末の代わりにZrO<sub>2</sub>粉末をニッケルに対してそれぞれ0.1、0.

3

4

2、0.5、5.0wt%添加した導電ペーストを準備した以外は実施例1と全く同一条件、同一方法により積層コンデンサチップを各々200個ずつ製作して各々についてクラック発生率を測定した。表2に $ZrO_2$ 添加量とクラック発生率との関係を示す。 $ZrO_2$ の添加量\*

\*が0.2wt%以上ではクラックが発生しないことがわかる。

【0011】

【表2】

$ZrO_2$ の添加量 (wt%)	無	0.1	0.2	0.5	5.0
クラック発生率 (%)	38	4	0	0	0

【0012】

【実施例3】さらに $MgO$ 、 $ZrO_2$ の代わりに $Ta_2O_5$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ の効果を確かめるために各々につき、ニッケルに対して、 $Ta_2O_5$ は0.1、0.2、1.0wt%その他は0.05、0.1、1.0wt%添加した導電ペーストを準備した以外は上述2通りの実施例と全く同一条件、同一方法に※

※より積層コンデンサチップを各々200個ずつ製作してクラックの発生率を測定した。

【0013】表3～表6に各添加物の添加量とクラック発生率との関係を示す。

【0014】

【表3】

$Ta_2O_5$ の添加量 (wt%)	無	0.1	0.2	1.0
クラック発生率 (%)	38	2	0	0

【0015】

★ ★【表4】

$Sm_2O_3$ の添加量 (wt%)	無	0.05	0.1	1.0
クラック発生率 (%)	38	11	0	0

【0016】

☆ ☆【表5】

$Dy_2O_3$ の添加量 (wt%)	無	0.05	0.1	1.0
クラック発生率 (%)	38	2	0	0

【0017】

◆ ◆【表6】

$Yb_2O_3$ の添加量 (wt%)	無	0.05	0.1	1.0
クラック発生率 (%)	38	9	0	0

【0018】上記の表に示された結果から、 $Ta_2O_5$ ではニッケルに対して0.2wt%以上、 $Sm_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ ではいずれも0.1wt%以上添加すればクラックは発生しないことがわかる。

【0019】

【発明の効果】本発明の開発により、内部電極用導電ベ

ーストに使用されるニッケル粉末にマグネシウム、ジルコニウム、タンタルおよび希土類元素の酸化物の少なくとも1種を添加することにより、積層コンデンサの内部電極の膨脹に起因するクラックの発生が防止できるようになり、積層コンデンサの製造工程における歩留が向上した。

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] electronic parts which are the internal electrode pastes which use nickel as a conductor, and are characterized by adding at least one kind of oxide of a metallic element chosen from a group which consists of magnesium, a zirconium, a tantalum, and rare earth elements -- business -- an internal electrode paste.

---

[Translation done.]

---

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nickel conductive paste which is built over the internal electrode paste for electronic parts, especially is used for the internal electrode of a multilayer capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the conductive paste used for internal electrode formation of electronic parts, such as a multilayer capacitor, is for printing an electrode on a ceramic green sheet, being stuck by pressure and making an electrode form in a ceramic element assembly a laminating and by calcinating using this paste, the metal which has a sintering temperature higher than the burning temperature of a ceramic object must be used, and nickel is used from the former. The conductive paste used in order to form a nickel electrode adds and kneads an organic binder, a dispersant, a solvent, etc. to nickel powder.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There are problems considered to originate in the dilatation in the sintering process of the nickel used as an internal electrode, such as deformation of a laminating chip and internal crack initiation, in the multilayer capacitor chip manufactured using above-mentioned conductive paste.

[0004]

[Means for Solving the Problem] When this invention person inquired in order to solve this problem, and, as for nickel conductive paste, temperature exceeded 1000 degrees C in a sintering process, sintering of nickel advanced quickly and found out that a nickel sintered compact changed to dilatation rapidly from contraction. Furthermore, it became clear that this dilatation caused generating of a crack in a deformation list of a multilayer capacitor chip. Then, it is thought that there is an effect which controls rapid dilatation in a sintering process of nickel powder, and are hard to be spread to nickel, and it sets to an elevated temperature. If a paste which added powder of a stable metallic oxide to nickel powder is prepared and this is used as a paste for internal electrodes, sintering of nickel powder in the inside of an elevated temperature 1000 degrees C or more and a reducing atmosphere can be controlled. For this reason Conductive paste for nickel internal electrodes of this invention containing an oxide of at least one kind of metal chosen from a group which thinks that generating of rapid dilatation of a nickel sintered compact will be avoidable, and consists of Mg, Zr, Ta, and a rare earth metallic element wholeheartedly as a result of research was able to be developed.

[0005]

[Function] Although the device of sintering is complicated and the break through is difficult, In order to control dilatation of the sintered compact generated according to progress of rapid sintering hot [ 1000 degrees C or more ] If the metallic-oxide powder stabilized in the elevated temperature and the reducing atmosphere is added and sintered to nickel powder, in order that this oxide powder may be surrounded and nickel powder may sinter Sintering of nickel is delayed with the intervening oxide, and dilatation of

a sintered compact becomes small compared with the case where an oxide is not added, and is considered that dilatation of a nickel sintered compact is controlled.

[0006] An example explains this invention to details further below.

[0007]

[Example 1] The following experiments were conducted in order to compare the conventional conductive paste for internal electrodes with the conductive paste for internal electrodes of this invention. the nickel currently used for the conventional paste -- receiving -- MgO powder -- respectively -- 0.05 and 0. -- 1, 1.0, and 3.0wt% -- the conductive paste for internal electrodes by added this invention was prepared, the 85-layer laminating was printed and carried out to the configuration of an electrode on the dielectric layer using the each, and it calcinated at 1000 degrees C among reducing atmosphere. The thickness of 8.5micrometers/layer and an electrode took 200 pieces [ a total of 800 ] at a time from these multilayer capacitor chips respectively according to the lot to the degree which was 2.5 micrometers, and the dielectric layer thickness of the obtained multilayer capacitor chip measured the expansion coefficient and the rate of crack initiation of an electrode. The relation between the addition of MgO powder, the expansion coefficient of an electrode, and the rate of crack initiation is shown in a table 1.

[0008]

[A table 1]

特性	MgO添加量 (wt %)				
	無	0.05	0.1	1.0	3.0
電極の膨張率 (%)	4.2	1.9	0.8	0.3	0.3
クラック発生率 (%)	38	7	0	0	0

[0009] a table 1 -- MgO -- more than 0.1wt% -- if it adds, most dilatation of an electrode cannot be found, and it turns out that a crack is not generated at all.

[0010]

[Example 2] instead of [ of the MgO powder shown in the example 1 ] -- ZrO<sub>2</sub> powder -- nickel -- receiving -- respectively -- 0.1, 0.2, 0.5, and 5.0wt% -- except having prepared the added conductive paste, it completely manufactured the multilayer capacitor chip 200 each at a time by the same conditions and the same method with the example 1, and the rate of crack initiation was measured about each. It is ZrO<sub>2</sub> to a table 2. The relation between an addition and the rate of crack initiation is shown. ZrO<sub>2</sub> It turns out that a crack does not occur [ an addition ] more than at 0.2wt%.

[0011]

[A table 2]

ZrO <sub>2</sub> の添加量 (wt %)	無	0.1	0.2	0.5	5.0
クラック発生率 (%)	38	4	0	0	0

[0012]

[Example 3] further -- MgO and ZrO<sub>2</sub> instead of -- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in order to confirm an effect -- each -- attaching -- nickel -- receiving -- \*\* Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1, 0.2, and 1.0wt% others -- 0.05, 0.1, and 1.0wt% -- except having prepared the added conductive paste, it completely manufactured

the multilayer capacitor chip 200 each at a time by the same conditions and the same method with the example above-mentioned [ two kinds of ], and the incidence rate of a crack was measured.

[0013] The relation between the addition of each additive and the rate of crack initiation is shown in a table 3 - a table 6.

[0014]

[A table 3]

Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の添加量 (wt%)	無	0. 1	0. 2	1. 0
クラック発生率 (%)	3 8	2	0	0

[0015]

[A table 4]

Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の添加量 (wt%)	無	0. 0 5	0. 1	1. 0
クラック発生率 (%)	3 8	1 1	0	0

[0016]

[A table 5]

Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の添加量 (wt%)	無	0. 0 5	0. 1	1. 0
クラック発生率 (%)	3 8	2	0	0

[0017]

[A table 6]

Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の添加量 (wt%)	無	0. 0 5	0. 1	1. 0
クラック発生率 (%)	3 8	9	0	0

[0018] the result shown in the above-mentioned table to Ta 2O5 \*\*\*\* -- nickel -- receiving -- more than 0.2wt%, Sm 2O3, Dy 2O3, and Yb 2O3 \*\*\*\* -- each -- more than 0.1wt% -- if it adds, it turns out that a crack is not generated.

[0019]

[Effect of the Invention] By adding at least one sort of the oxide of magnesium, a zirconium, a tantalum, and rare earth elements by development of this invention to the nickel powder used for the conductive paste for internal electrodes, generating of the crack resulting from dilatation of the internal electrode of a multilayer capacitor can be prevented now, and the yield in the manufacturing process of a multilayer capacitor improved.

---

[Translation done.]